

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-200254

(43)Date of publication of application : 11.08.1989

(51)Int.Cl.

g03c 7/34

g03c 1/06

(21)Application number : 63-025321

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 04.02.1988

(72)Inventor : HIRABAYASHI SHIGETO

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve processing stability by incorporating a phenolic cyan coupler having an ureide group in the 2nd position into at least one layer of silver halide emulsion layers and incorporating the compd. expressed by the specific compsn. formula, etc., into the silver halide emulsion layer contg. said cyan coupler.

CONSTITUTION: The silver halide photographic sensitive material having the silver halide emulsion layers on a base contains the phenolic cyan coupler having the ureide group in the 2nd position in at least one layer of the silver halide emulsion layers thereof. The compd. expressed by the formula I or the salt thereof is incorporated into the silver halide emulsion layer contg. said cyan coupler. In the formula, Y denotes an oxygen atom or sulfur atom; X denotes -NHCO(CH₂)₂COOH or -OC₂H₅ or -S(CH₂)_m-Z-OH (Z is CH₂ or CO); (a), (b), (g) respectively denote 0 or 1 integer, (c) Denotes 0W3 integer; (d), (e) respectively denote 0W2 integer; (f) denotes 2W6 integer; (m) denotes 1W6 integer and has ≥ 3 sulfur atoms in the molecule. The example, of the formula I is shown by the formulas II, III.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-200254

⑫ Int. Cl. 1
 G 03 C 7/34
 1/06

識別記号 勤内整理番号
 7915-2H
 Z-7102-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)8月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特願 昭63-25321

⑯ 出願 昭63(1988)2月4日

⑰ 発明者 平林茂人 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑱ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明細書

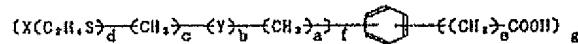
1. 范明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブトが含有されており、また該シアンカブトを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式 (S) で示される化合物又はその塩が含有されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (S)



(式中、Yは酸素原子又は硫黄原子を、Xは- $\text{NHCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 、- OC_2H_5 又は- $\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{Z}-\text{OH}$ (Zは CH_3 または CO)を、a, b, gは各々0又は1の整数を、cは0~3の整数を、d, eは各々0~2の整数を、fは2~6の整数を、nは1~6の整数を表

し、かつ、分子中に3以上の硫黄原子を有する。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは処理安定性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

従来より、カラーネガ感光材料の赤感光性乳剤層に用いるシアンカブトであって、漂白工程または漂白定着工程で還元褪色を生起しないカブトとして、例えば特開昭56-65134号、同58-118643号に記載された2位にウレイド基を有するフェノール系カブトが知られている。

しかしながら、かかるカブトを用いたカラー感光材料は、かぶりが若干高く、更に現像処理条件の変化による写真性能の変動が大きいといった欠点があった。

(本発明の目的)

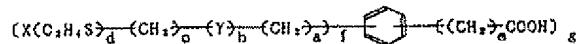
本発明の目的は処理安定性にすぐれ、かつかぶ

りの少ないすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

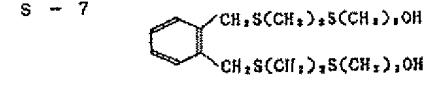
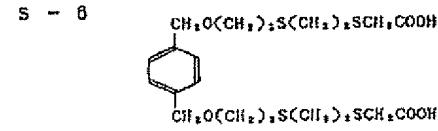
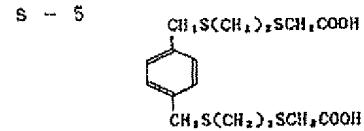
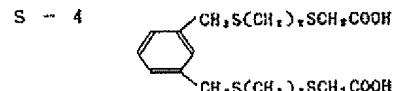
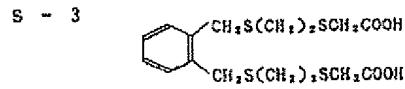
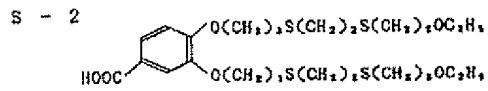
(説明の構成)

本説明書等は観察検討の結果、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレイド基を有するフェノール系シアノカブタが含有されており、また酸シアンカブタを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式(S)で示される化合物又はその塩が含有されているハロゲン化銀カラー写真感光材料により上記目的が達成されることを見い出した。

一般式(S)



式中、Yは酸素原子又は硫黄原子を、Xは-NHCO(CH₂)₂COOH、-OC₂H₅又は-S(CH₂)_m-Z-OH(2はCH₂又はCO)を、a、b、gは各々0又は1の整数を、eは0~3の整数を、d、nは各々0~2の整数を、fは2~6の整数を、mは1~6の整数を表し、か



つ、分子中に3以上の硫黄原子を有する。

また、一般式(S)で示される化合物の塩としては、例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

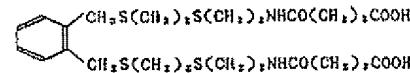
これらのの中でも好ましいのは、Xが-S(CH₂)₂-Z-OH(2及びmは一般式(S)と同様)、fが2であって、分子中に4以上の硫黄原子を有するものである。

また、硫黄原子を含む置換基の置換位置としては、オルト位又はメタ位が好ましい。

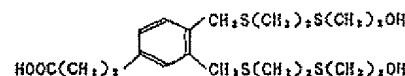
これらの化合物の添加量としては、好ましくはハロゲン化銀1モル当たり0.001~10gであり、より好ましくは0.01~1gである。

次に一般式(S)で示される化合物の代表例を示す。

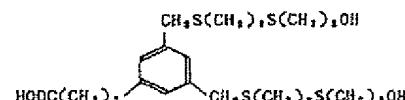
S-1



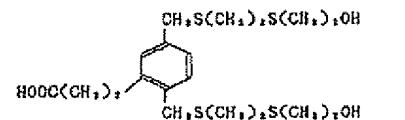
S-8



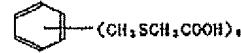
S-9



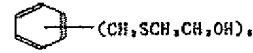
S-10



S-11



S-12



これらの化合物は種々の方法で合成することができる。例えばハロゲン化メチル置換ベンゼン誘導体とメルカブトアルコール類を反応させる方法、この反応生成物であるヒドロキシアルキルチオメ

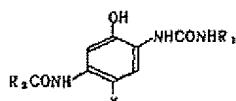
チル置換ベンゼンのヒドロキシ基をハロゲン化した後、メルカブト置換カルボン酸を反応させる方法、ヒドロキシベンゼン類とヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するハロゲン化チオエーテル類を反応させる方法などが用いられる。

更に具体的には米国特許4,713,322号等に記載されている。

一般式〔5〕で表される化合物の添加時期としては、特に制限はなく、ハロゲン化銀結晶形成前、形成中、物理熟成中、化学熟成中、化学熟成後過塩素酸までの間等が挙げられる。

2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブタとしては一般式〔1〕で表されるものが好ましい。

一般式〔1〕

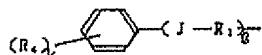


式中、Xは水素原子又は芳香族第1級アミン発色現像主基とのカップリングにより離脱しうる基

ルスルホニル、アリールスルホニル、アルコキシスルホニル、アリールオキシスルホニル、カルバモイル、スルファモイル、アシルオキシ、カルボンアミド、スルホンアミド等が挙げられ、該置換基の数は1~5が好ましく、2以上のとき、各置換基は同じでも異なってもよい。

R₁への置換基として好ましいのはアルキルスルホニル、シアノ、ハロゲンであり、R₂として好ましいのは一般式〔2〕で示されるものである。

一般式〔2〕



式中、Jは酸素原子または硫黄原子を、kは0から4の整数、aは0または1を示し、kが2以上の場合、2つ以上存在するR₄は同一でも異なっていてもよく、R₃は、アルキレン基を、R₄は置換基を表す。

R₃で表される置換基としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、

又はR₁はアリール基又はヘテロ環基を、R₂は脂肪族基又はアリール基を表し、R₃又はR₄で表される各基は置換基を有するものを含み、R₁又はR₂により、2基以上以上の多量体を形成するものを含み、R₁、R₂は単独で、又は共同して一般式〔1〕で表されるカブタ及び、該カブタから形成される色素に耐候性を付与するに必要な形状又は大きさを有する。

R₁又はR₂で表されるアリール基としてはフェニル基及びナフチル基が挙げられる。

R₁で表される脂肪族基としては例えばアルキル基、アルケニル基が挙げられ、R₁で表されるヘテロ環基としては例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、テトラゾリル基、ベンゾチアゾリル基、テトラヒドロフラニル基などが挙げられる。

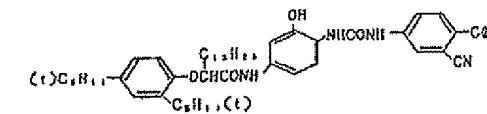
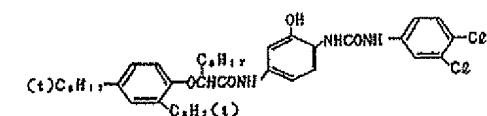
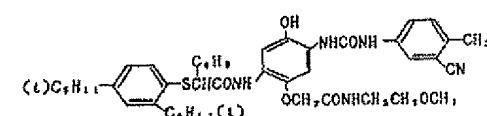
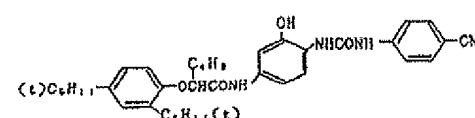
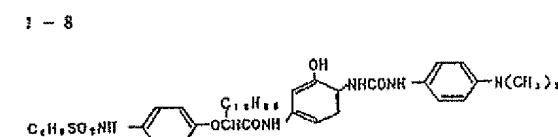
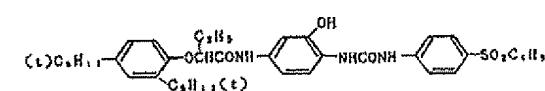
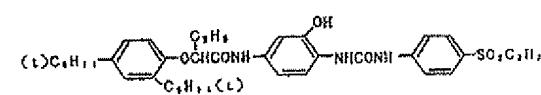
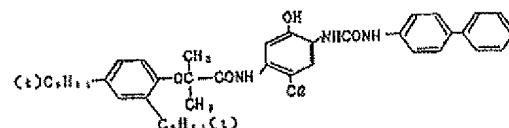
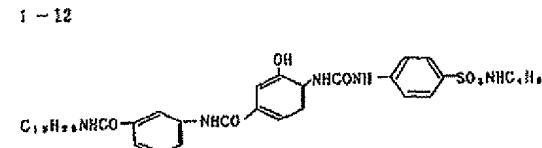
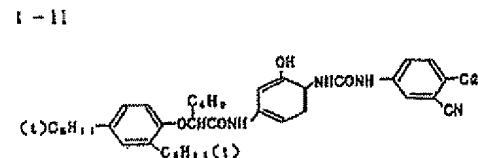
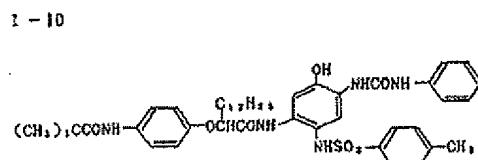
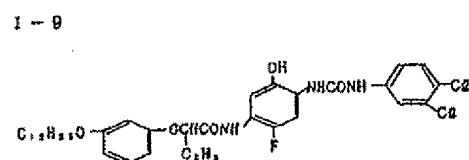
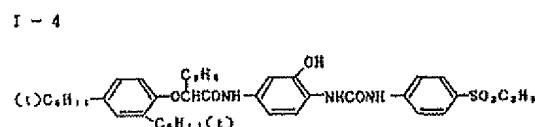
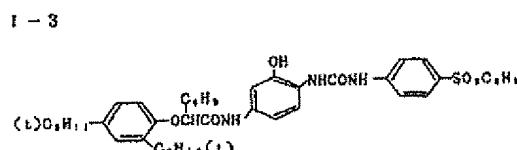
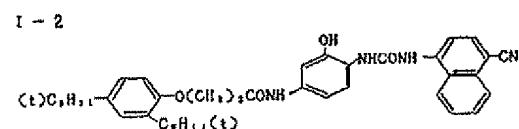
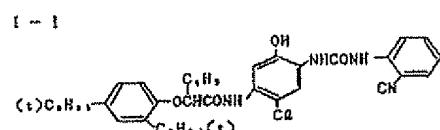
R₁又はR₂で表される基の置換基としては、例えばニトロ、シアノ、ハロゲン、アルキル、アリール、アミノ、ヒドロキシ、アシル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキ

ヒドロキシ、アシルオキシ、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルチオ、アシル、アシルアミノ、スルホンアミド、カルバモイル、スルファモイル等が挙げられる。

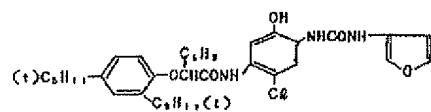
Xで表される離脱基としては、例えばハロゲン、酸素原子または硫黄原子が直接カップリング位に結合しているアリールオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルメトキシ基、アシルオキシ基、スルホンアミド基、コハク酸イミド基等が挙げられ、更には具体的な例としては、米国特許3,741,563号、特開昭47-37425号、特公昭48-36894号、特開昭50-10135号、同50-117422号、同50-130441号、同51-108841号、同50-120334号、同52-18315号、同53-105226号等に記載されているものが挙げられ、特にハロゲン、酸素原子により結合するものが好ましい。

次に2位にウレイド基を有するフェノール系カブタの具体例を示す。

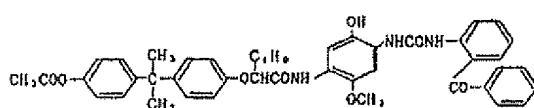
(例示化合物)



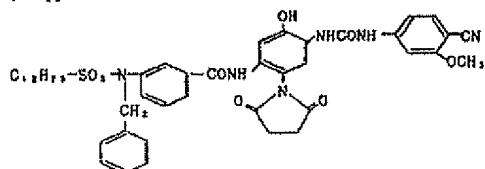
I - 17



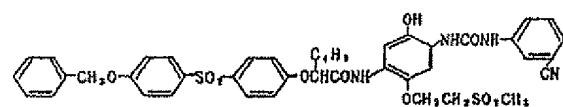
I - 18



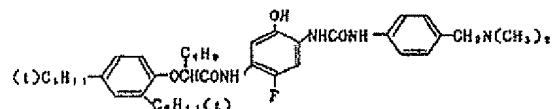
I - 19



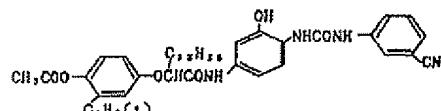
I - 24



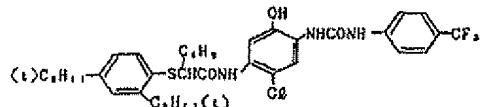
I - 25



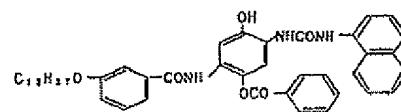
I - 26



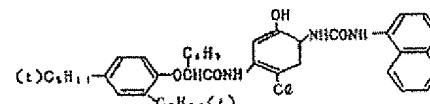
I - 27



I - 20



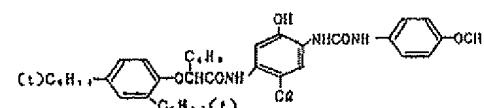
I - 21



I - 22



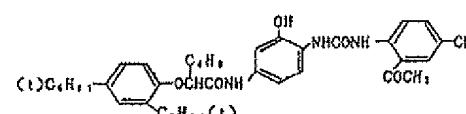
I - 23



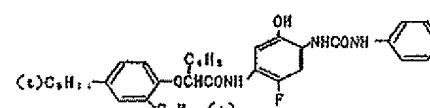
I - 28



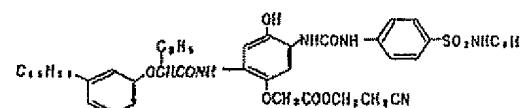
I - 29



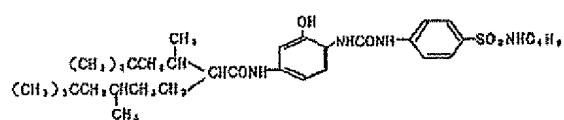
I - 30



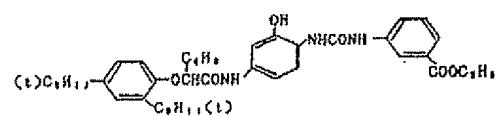
I - 31



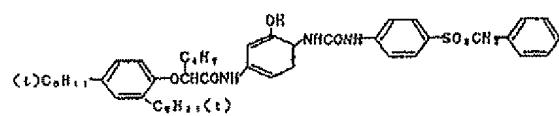
I - 32



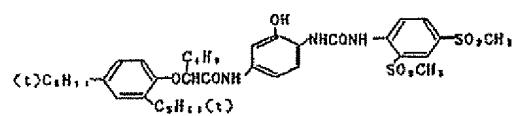
I - 33



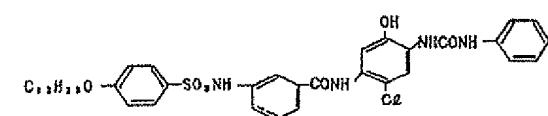
I - 34



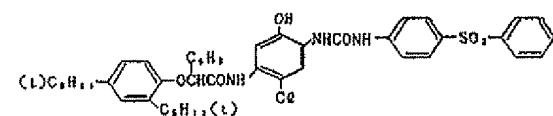
I - 35



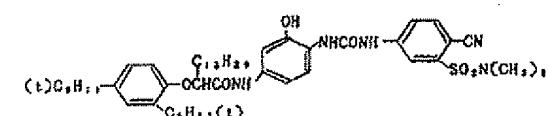
I - 40



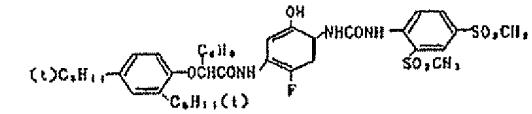
I - 41



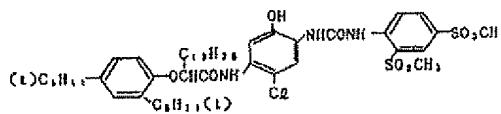
I - 42



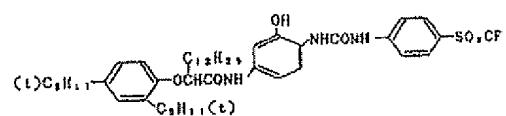
I - 43



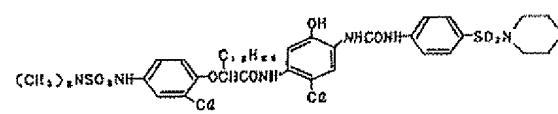
I - 36



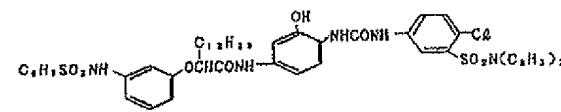
I - 37



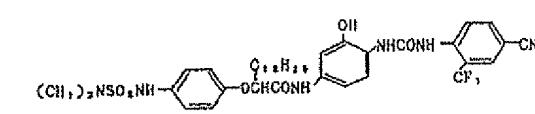
I - 38



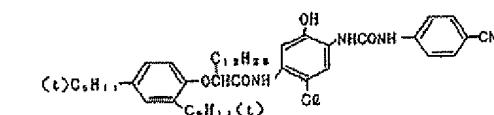
I - 39



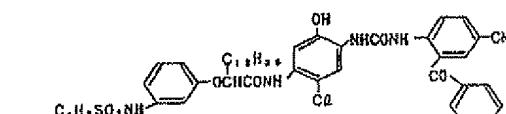
I - 44



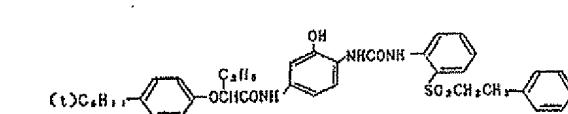
I - 45



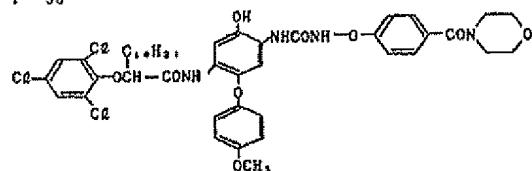
I - 46



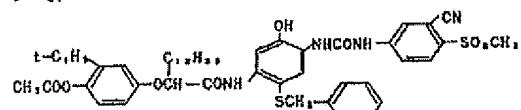
I - 47



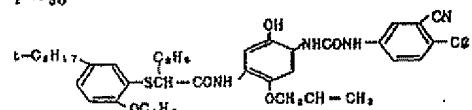
I - 96



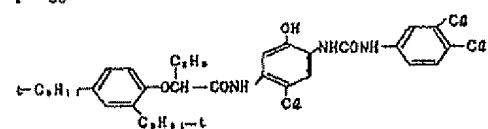
I - 97



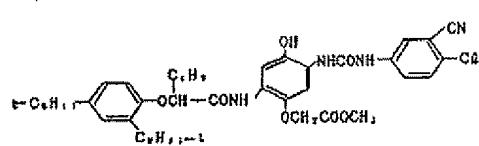
I - 98



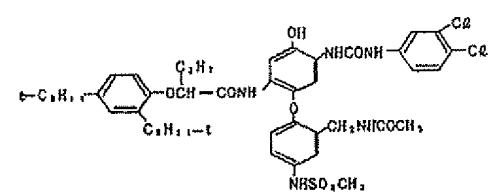
I - 99



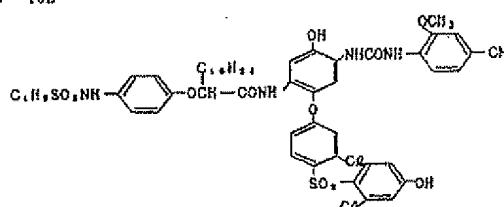
I - 100



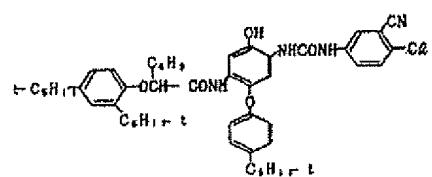
I - 101



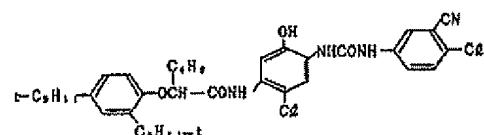
I - 102



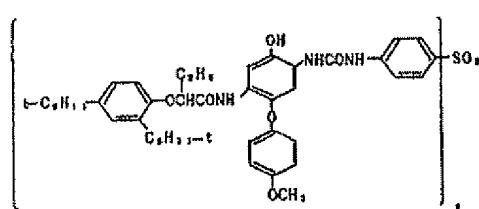
I - 103



I - 104



I - 105



本発明において前記本発明のシアンカブラをハロゲン化銀乳剤層中に含有せしめるためには、従来公知の方法、例えば公知のジブチルフルエート、トリクロジルホスフェート、ジノニルフルエノール等の如き高沸点溶媒と鉛酸ブチル、プロピオノ酸等の如き低沸点溶媒との混合液に本発明のシアンカブラをそれぞれ単独で、あるいは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速度回転ミキサまたはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加するか、または上記乳化分散液をセットした後、細断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

本発明のシアンカブラの添加量は通常ハロゲン化銀 I モル当り 1.0×10^{-3} モル～1.0モル、好みくは 5×10^{-3} モル～ 8×10^{-3} モルの範囲である。

本発明のシアンカブラは単独で使用しても2個以上を併用してもかまわない。更に本発明のシアンカブラ以外のシアンカブラを併用してもかまわない。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、かぶり防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができます。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラーが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカラードカプラー、親合カプラー及び現像主葉の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、かぶり剤、かぶり防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルタ層、ハレーション防止

の添加量は特に記載のない限り1%相当のもの⁽⁹⁾を示す。また、ハロゲン化銀は銀に換算して示した。

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真要素試料1を作製した。試料1(比較)

第1層：ハレーション防止層 (HC-1)

黒色コロイド銀を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 3 μ m

第2層：中間層 (I-L.)

2,5-ジ-L-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 1.0 μ m

第3層：低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層 (RL-1)

平均粒径(\bar{r})0.30 μ m, AgI 3 モル%を含むAgBrIからなる

単分散乳剤(乳剤I:分布の広さ 12%)

…銀露布量 1.8 g/ m^2

増感色素I …

銀 I モルに対して 6×10^{-4} モル

層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光漂白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色かぶり防止剤、現像促進剤、現像遮延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、パライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

(実施例)

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

実施例1

実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中

増感色素II …

銀 I モルに対して 1.0×10^{-4} モル
シアンカプラー (C-1) …

銀 I モルに対して 0.06 モル
カラードシアンカプラー (CC-1) …

銀 I モルに対して 0.003 モル
DIR 化合物 (D-1) …

銀 I モルに対して 0.0015 モル
DIR 化合物 (D-2) …

銀 I モルに対して 0.002 モル
乾燥膜厚 3.5 μ m

第4層：高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層 (RH-1)
平均粒径(\bar{r})0.5 μ m, AgI 3.0 モル%を含むAgBrIからなる

単分散乳剤(乳剤II:分布の広さ 12%)
…銀露布量 1.3 g/ m^2
増感色素I …

銀 I モルに対して 3×10^{-4} モル
増感色素II …

銀 I モルに対して 1.0×10^{-4} モル

シアンカブラー(C-1)…	D I R 化合物(D-1)…
銀1モルに対して0.02モル	銀1モルに対して0.0010モル
カラーードシアンカブラー(CC-1)…	D I R 化合物(D-3)…
銀1モルに対して0.0015モル	銀1モルに対して0.0030モル
D I R 化合物(D-2)…	乾燥膜厚 3.5μm
銀1モルに対して0.001モル	第7層：高感度青感性ハロゲン化銀乳剤層(BH-1)
乾燥膜厚 2.5μm	乳 剤Ⅱ…銀塗布量銀1.4g/m ²
第5層：中間層(I-L.)	増感色素Ⅲ…
第2層と同じ、ゼラチン層。	銀1モルに対して 1.5×10^{-4} モル
乾燥膜厚 1.0μm	増感色素Ⅳ…
第6層：低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層(BL-1)	銀1モルに対して 1.0×10^{-4} モル
乳 剤Ⅰ…銀塗布量1.5g/m ²	マゼンタカブラー(M-1)…
増感色素Ⅲ…	銀1モルに対して0.020モル
銀1モルに対して 2.5×10^{-4} モル	カラーードマゼンタカブラー(CM-1)…
増感色素Ⅳ…	銀1モルに対して0.002モル
銀1モルに対して 1.2×10^{-4} モル	D I R 化合物(D-3)…
マゼンタカブラー(M-1)…	銀1モルに対して0.0010モル
銀1モルに対して0.050モル	乾燥膜厚 2.5μm
カラーードマゼンタカブラー(CM-1)…	第8層：イエロフィルタ層(YC-1)
銀1モルに対して0.009モル	黄色コロイド銀と2,5-ジ- <i>t</i> -オクチル
ハイドロキノンの乳化分散物とを含むゼラチン層。	イエロカブラー(Y-1)…
乾燥膜厚 1.2μm	銀1モルに対して0.08モル
第9層：低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層(BL-1)	D I R 化合物(D-2)…
平均粒径0.48μm, AgI 3.0モル%を含む	銀1モルに対して0.0015モル
AgBr)からなる	乾燥膜厚 2.5μm
単分散乳剤(乳剤Ⅲ：分布の広さ 12%)	第11層：第1保護層(Pro-1)
…銀塗布量0.9g/m ²	沃眞化銀(AgI 2モル% 平均粒径0.07μm)
増感色素Ⅴ…	…銀塗布量0.5g/m ²
銀1モルに対して 1.3×10^{-4} モル	紫外線吸収剤 UV-1, UV-2を含む
イエロカブラー(Y-1)…	ゼラチン層
銀1モルに対して0.29モル	乾燥膜厚 2.0μm
乾燥膜厚 3.5μm	第12層：第2保護層(Pro-2)
第10層：高感度青感性乳剤層(BH-1)	ポリメチルメタクリレート粒子(直徑1.5
平均粒径 0.8μm, AgI 3.0モル%を含む	μm)及びホルマリンスカベンジャー
AgBr)からなる	(HS-1)を含むゼラチン層
単分散乳剤(乳剤Ⅳ：分布の広さ 12%)	乾燥膜厚 1.5μm
…銀塗布量0.5g/m ²	尚各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤
増感色素Ⅴ…	(H-1)や界面活性剤を添加した。
銀1モルに対して 1.0×10^{-4} モル	試料Ⅰの各層に含まれる化合物は下記の通りである。

増感色素I: アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンヒドロキシド

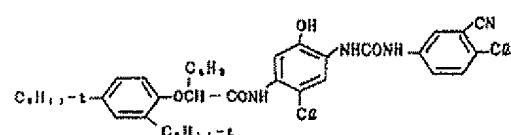
増感色素II: アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキシド

増感色素III: アンヒドロ-5,5'-ジフェニル-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンヒドロキシド

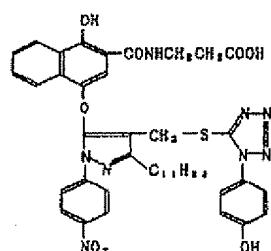
増感色素IV: アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-5,6,5',6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキシド

増感色素V: アンヒドロ-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-4,5-ベンゾ-5'-メトキシチアシアニン

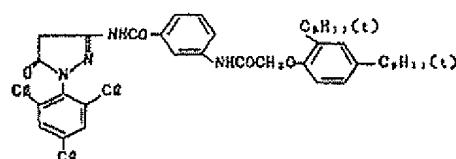
C-1: 例示化合物 I-104



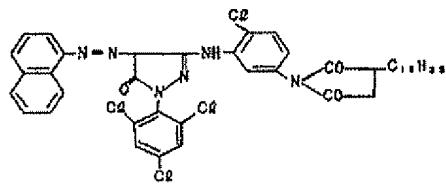
D-3



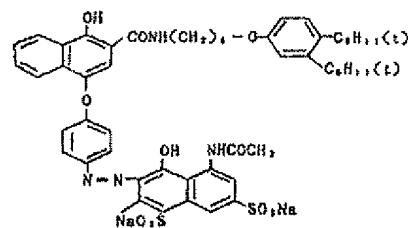
M-1



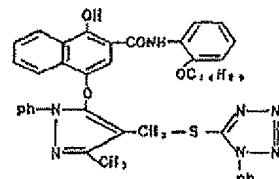
C'M-1



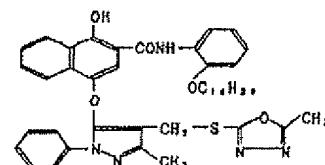
C C - 1



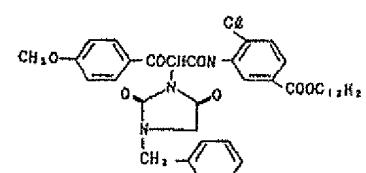
D - 1



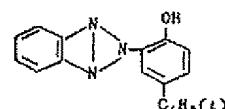
D - 2



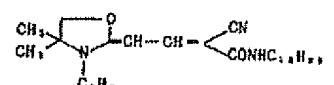
Y - 1



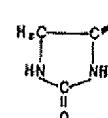
U V - 1



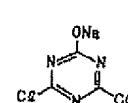
U V - 2



H S - 1



H - 1



次に、試料1について、第3層及び第4層のシアンカブラー(C-1)を表-1に示すごとくおきかえ、また第3、4、6、7、8及び10層のハロゲン化銀乳剤層の乳剤形成時に一般式(S)で表される化合物を表-1に示すごとく添加し、試料No.2～No.83を作成した。

このようにして得られた各試料を通常の方法でウェッジ露光した後、下記により現像処理を行った。

現像は下記発色現像液組成の現像液を用い38℃で3分15秒を中心に±30秒現像時間を変化させて発色現像を行ない、下記の組成の漂白液、定着液、安定化液を用いてそれぞれ下記の時間で漂白処理、定着処理、安定化処理を行なうと共に水洗処理を行った。

発色現像液組成：

4-アミノ-3-メチル-N-エチル -N-(β-ヒドロキシエチル)-ア ニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ソーダ	4.25g

ホルマリン37%水溶液	5.0ml
コニダックス(小西六等真工業(株)製)	7.5ml

水を加えて1ℓとする。

現像処理工程(38℃)	処理時間
発色現像	3分15秒±30秒
漂白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定浴	1分30秒

上記のように処理したNo.1～No.83の赤感性層のかぶり、相対感度、2分45秒で現像処理した場合と3分45秒で現像処理した場合のかぶりの差(△かぶり)の測定結果を表-1に示す。

なお、表-1において①かぶりおよび②相対感度は標準現像処理(現像時間3分15秒)の結果であり、③は現像時間変化の2分45秒と3分45秒の発色現像時間のちがいによるかぶりの変化である。

ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水亜硫酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸3ナトリウム塩(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて1ℓとし、pH10.0に調整する。

漂白液組成：

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミンテトラ酢酸2アンモニウム塩	10g
臭化アンモニウム	150.0g
冰酢酸	10.0g

水を加えて1ℓとし、pH6.0に調整する。

定着液組成：

チオ硫酸アンモニウム50%水溶液	162ml
無水亜硫酸ナトリウム	12.4ml

水を加えて1ℓとし、pH8.5に調整する。

安定化液組成：

表-1						
試験No.	レジン カブラー	添加化合物 化合物名(はくさく/はくさく)	① かぶり	② 相対感度	③ △かぶり	備考
1	I-104	なし	0.10	100	0.14	比較
2	〃	S-7 150	0.08	98	0.09	本発明
3	〃	S-3	0.08	98	0.08	〃
4	〃	S-4	0.07	98	0.08	〃
5	〃	S-5	0.08	99	0.09	〃
6	〃	S-12	0.08	98	0.08	〃
7	〃	S-11	0.08	98	0.09	〃
8	〃	S-1	0.07	97	0.08	〃
9	〃	S-6	0.07	98	0.08	〃
10	〃	S-2	0.07	98	0.09	〃
11	〃	S-8	0.07	97	0.08	〃
12	〃	S-9	0.08	99	0.07	〃
13	〃	S-10	0.08	98	0.07	〃
14	〃	S-7 250	0.07	98	0.07	〃
15	〃	S-3	0.07	97	0.07	〃
16	〃	S-4	0.06	97	0.07	〃
17	〃	S-5	0.07	97	0.06	〃
18	〃	S-12	0.07	97	0.07	〃
19	〃	S-11	0.07	97	0.08	〃
20	〃	S-8	0.07	98	0.08	〃
21	〃	S-6	0.06	98	0.06	〃
22	〃	S-2	0.08	97	0.06	〃
23	I-100	なし	0.12	128	0.16	比較
24	〃	S-7 150	0.09	124	0.09	本発明
25	〃	S-3	0.09	125	0.10	〃

以下余白

試料 No.	シアン カブラ	添加化合物 化合物名、量(mg/kgXt%)	① かぶり	② 相対感度	③ △かぶり	備考
26	I-100	S-4 150	0.06	123	0.09	本発明
27	"	S-5 "	0.08	124	0.08	"
28	"	S-12 "	0.09	124	0.08	"
29	"	S-11 "	0.09	125	0.09	"
30	"	S-3 "	0.08	124	0.08	"
31	"	S-6 "	0.08	122	0.09	"
32	"	S-2 "	0.08	121	0.08	"
33	"	S-8 "	0.10	123	0.08	"
34	"	S-9 "	0.10	122	0.07	"
35	"	S-10 "	0.09	124	0.07	"
36	"	S-7 250	0.07	124	0.07	"
37	"	S-3 "	0.07	122	0.08	"
38	"	S-4 "	0.08	121	0.07	"
39	"	S-5 "	0.05	120	0.00	"
40	"	S-12 "	0.08	120	0.08	"
41	"	S-11 "	0.07	122	0.07	"
42	"	S-1 "	0.06	122	0.06	"
43	"	S-6 "	0.07	120	0.07	"
44	"	S-2 "	0.08	120	0.07	"
45	I-31	S-7 150	0.09	119	0.08	"
46	I-48	" "	0.08	108	0.08	"
47	I-51	" "	0.09	120	0.09	"
48	I-60	" "	0.08	111	0.08	"
49	I-61	" "	0.07	113	0.09	"
50	I-64	" "	0.07	110	0.08	"
51	I-65	" "	0.07	114	0.07	"

試料 No.	シアン カブラ	添加化合物 化合物名、量(mg/kgXt%)	① かぶり	② 相対感度	③ △かぶり	備考
52	I-71	S-7 150	0.07	119	0.09	本発明
53	I-75	" "	0.09	118	0.10	"
54	I-101	" "	0.08	117	0.09	"
55	I-103	" "	0.08	116	0.08	"
56	I-31	S-3 "	0.09	114	0.08	"
57	I-48	" "	0.07	112	0.08	"
58	I-51	" "	0.08	120	0.10	"
59	I-80	" "	0.08	121	0.10	"
60	I-81	" "	0.07	111	0.08	"
61	I-84	" "	0.08	112	0.09	"
62	I-88	" "	0.10	113	0.09	"
63	I-71	" "	0.08	110	0.08	"
64	I-75	" "	0.08	120	0.08	"
65	I-101	" "	0.09	110	0.09	"
66	I-103	" "	0.09	121	0.09	"
67	I-31	S-4 250	0.10	118	0.08	"
68	I-48	" "	0.08	118	0.09	"
69	I-51	" "	0.09	121	0.08	"
70	I-60	" "	0.09	122	0.08	"
71	I-61	" "	0.08	110	0.09	"
72	I-64	" "	0.08	111	0.08	"
73	I-66	" "	0.07	114	0.09	"
74	I-71	" "	0.09	113	0.08	"
75	I-75	" "	0.09	112	0.10	"
76	I-101	" "	0.08	113	0.09	"
77	I-103	" "	0.09	118	0.08	"

試料 No.	シアン カブラ	添加化合物 化合物名、量(mg/kgXt%)	① かぶり	② 相対感度	③ △かぶり	備考
78	I-48	S-5 250	0.09	114	0.09	本発明
79	I-60	" "	0.08	115	0.08	"
80	I-66	" "	0.07	116	0.08	"
81	I-48	S-12 "	0.07	115	0.09	"
82	I-60	" "	0.08	118	0.10	"
83	I-66	" "	0.07	116	0.09	"

表-1からも明らかなように、本発明の試料は、感度を実質的に下げることなくかぶりを更に低下し、かつ現像処理条件の変動による性能が著しく改良されている。

又、試料2及び14のシアンカブラI-104の代りにシアンカブラI-3を用いた場合でもかぶり及び、現像処理条件の変動による性能を改良することができた。

④日本国特許序 (JP) ④特許出願公開
 ④公開特許公報 (A) 平1-200254

④Int.Cl. ④類別記号 ④公開 平成1年(1989)8月11日
 G 03 C 7/34 ④序内整理番号 7915-2H
 1/06 ④Z-7102-2H
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

④発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
 ④特 願 昭63-25321
 ④出 願 昭63(1988)2月4日
 ④発明者 平林茂人 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ④出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号

明細書

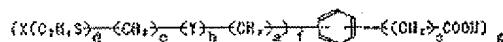
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレトイド基を有するフェノール系シアノカブタが含有されており、また該シアノカブタを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式 (S) で示される化合物又はその塩が含有されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (S)



(式中、Yは酸素原子又は硫黄原子を、Xは- $NRCOOC(CH_2)_2COOR$ 、- OC_2H_5 又は- $SC(CH_2)_nCOOR$ (2位CH₂またはOR)を、a、b、cは各々0又は1の整数を、dは0～3の整数を、e、fは各々0～2の整数を、fは2～6の整数を、gは1～6の整数を表す。)

し、かつ、分子中に3以上の硫黄原子を有する。)

3. 発明の詳細な説明

(発明上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは処理安定性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

従来より、カーネガ感光材料の非感光乳剤層に用いるシアノカブタであって、漂白工場または漂白洗濯工場で過元褪色を生起しないカブタとして、例えば特開昭56-65134号、同58-15864号に記載された2位にウレトイド基を有するフェノール系カブタが知られている。

しかしながら、かかるカブタを用いたカラー感光材料は、かぶりが若干薄く、更に現像処理条件の変化による写真性能の変動が大きいといった欠点があった。

(本発明の目的)

本発明の目的は処理安定性にすぐれ、かつかぶ

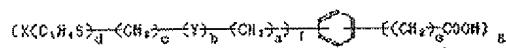
特開平1-200254 (2)

その少ないすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

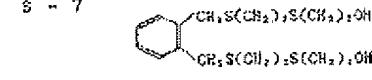
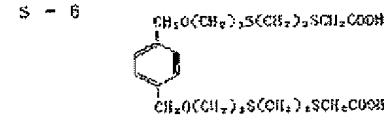
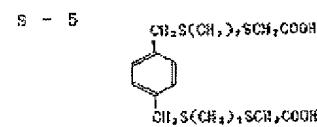
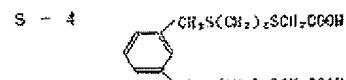
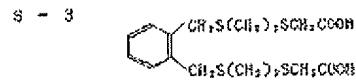
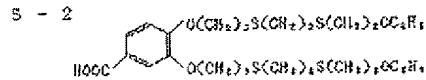
(発明の概要)

本発明者等は既述検討の結果、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレオド基を有するフェノール系アンカブタが含有されており、また既シアンカブタを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式(S)で示される化合物又はその誘導体が含有されているハロゲン化銀カラー写真感光材料により上記目的が達成されることを見い出した。

一般式(S)



式中、Yは感光原子又は被感原子を、Xは-NHCOOCH₂CH₂COOH、-OCOCH₂CH₂、又は-SCOOCH₂CH₂CH₂COOHを、a、b、cは各々0又は1の整数を、dは0～3の整数を、eは各々0～2の整数を、fは2～6の整数を、gは1～6の整数を有し、か



つ、分子中に3以上の被感原子を有する。

また、一般式(S)で示される化合物の塩としては、例えはアルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

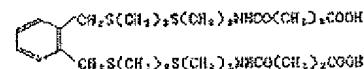
これらの中でも好ましいのは、Xが-N(CO₂R₁)₂又は-OB(2及びnは一般式(S)と同様)、fが2である、分子中に4以上の被感原子を有するものである。

また、被感原子を含む置換基の置換位置としては、オルト位又はメタ位が好ましい。

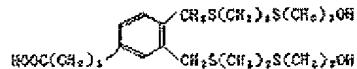
これらの化合物の感光部量としては、好ましくはハロゲン化銀1モル当たり0.001～1.0gであり、より好ましくは0.01～1gである。

次に一般式(S)で示される化合物の代表例を示す。

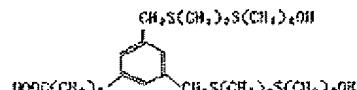
S-1



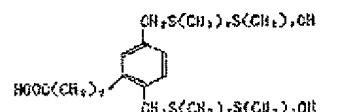
S-3



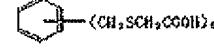
S-9



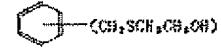
S-10



S-11



S-12



これらの化合物は種々の方法で合成することができる。例えはハロゲン化メチル置換ベンゼン類とメルカブトアルコール類を反応させる方法、この反応生成物であるヒドロキシアルキルテオメ

特開平1-200254 (3)

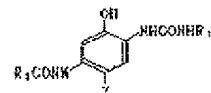
チル置換ベンゼンのヒドロキシ基をハロゲン化した後、メカブチ酸カルボン酸を反応させる方法、ヒドロキシベンゼン類とヒドロキシ基又はカルボキシル基を有するハロゲン化オクターテル類を反応させる方法などが用いられる。

實に具體的には米國特許4,713,322号等に記載されている。

一般式 (S) で表される化合物の総合時間としては、特に側鎖ではなく、ハロゲン化組合物形成前、形成中、物理熟成中、化学熟成中、化学熟成後熟成までの間等が挙げられる。

2位にウレトイド基を有するフェノール系シアンカブタとしては一般式 (I) で表されるものが好ましい。

一般式 (I)



式中、Xは水素原子又は芳香族第1級アミン発色現象主義とのカップリングにより離脱しうる基

ルスルホニル、アリールスルホニル、アルコキシスルホニル、アリールカキシスルホニル、カルバモイル、スルファモイル、アシルオキシ、カルボンアミド、スルホンアミド等が挙げられ、置換基の数は1～5が好ましく、2以上のとき、各置換基は同じでも異なるてもよい。

R₁への置換基として好ましいのはアルキルスルホニル、シアノ、ハロゲンであり、R₂として好ましいのは一般式 (II) で示されるものである。

一般式 (II)



式中、Jは酸素原子または硫黄原子を、Xは0から4の整数、nは0または1を示し、nが2以上の場合は、2つ以上存在するXは同一でも異なるつていてもよく、R₂は、アルキレン基を、R₃は置換基を有す。

R₂で表される置換基としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、

又はR₃はアリール基又はヘテロ環基を、R₃は脂肪族基又はアリール基を表し、R₃は又はR₃で表される各基は置換基を有するものを含み、R₃又はR₃により、2個体以上の多量体を形成するものを含み、R₃、R₃は単独で、又は共存して一般式 (I) で表されるカブタ及び、該カブタから形成される色素に助成性を有するに必要な形状又は大きさを有する。

R₃又はR₃で表されるアリール基としてはフェニル基及びチアフル基が挙げられる。

R₃で表される脂肪族基としては例えばアルキル基、アルケニル基が挙げられ、R₃で表されるヘテロ環基としては例えば、フリル基、チエニル基、ビリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、チトラゾリル基、ベンゾチアゾリル基、チトタヒドロフタニル基などが挙げられる。

R₃又はR₃で表される基の置換基としては、例えば二トロ、シアノ、ハロゲン、アルキル、アリール、アミノ、ヒドロキシ、アシル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキ

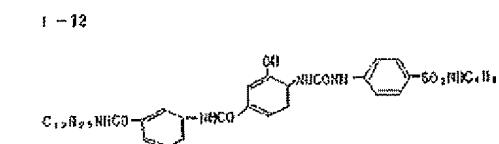
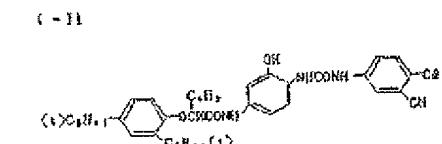
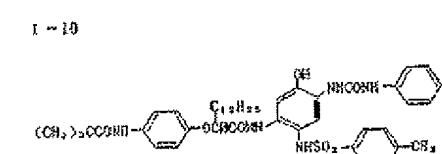
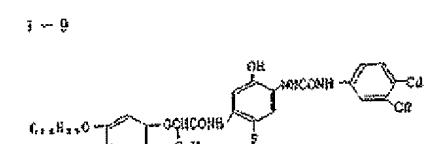
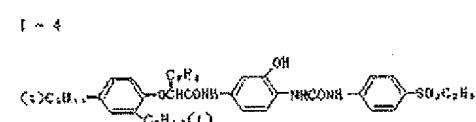
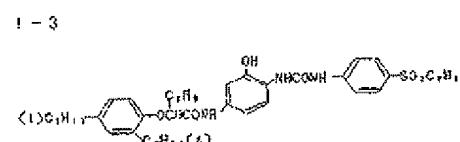
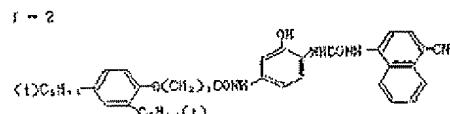
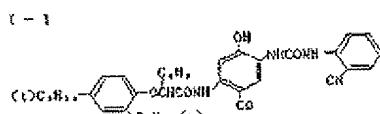
ヒドロキシ、アシルオキシ、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルチオ、アシル、アシルアミノ、スルホンアミド、カルバモイル、スルファモイル等が挙げられる。

Xで表される置換基としては、例えばハロゲン、酸素原子または硫黄原子が置換カップリング位に結合しているアリールオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルメトキシ基、アシルオキシ基、スルホンアミド基、コハク酸イミド基等が挙げられ、更には具体的な例としては、米國特許3,741,863号、特開昭47-27426号、特公昭48-36894号、特開昭50-10135号、同50-117422号、同50-130441号、同51-108841号、同50-129334号、同52-18815号、同53-105226号等に記載されているものが挙げられ、特にハロゲン、酸素原子により結合するものが好ましい。

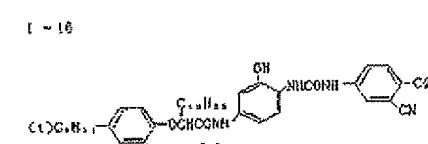
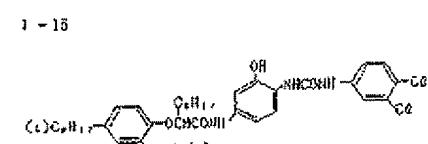
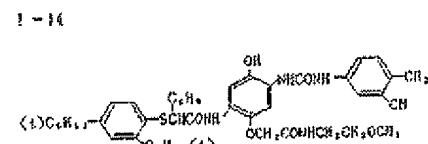
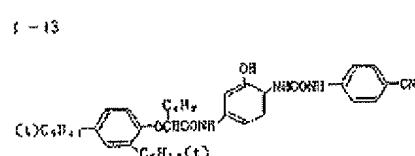
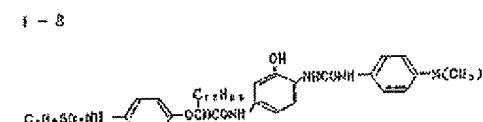
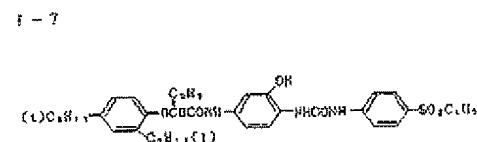
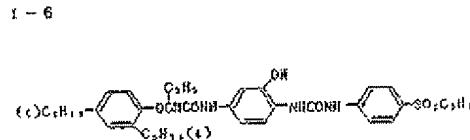
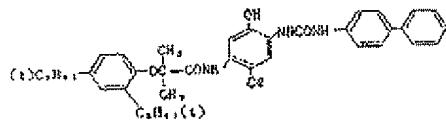
次に2位にウレトイド基を有するフェノール基の具体的例を示す。

新嘉坡 1-200254 (4)

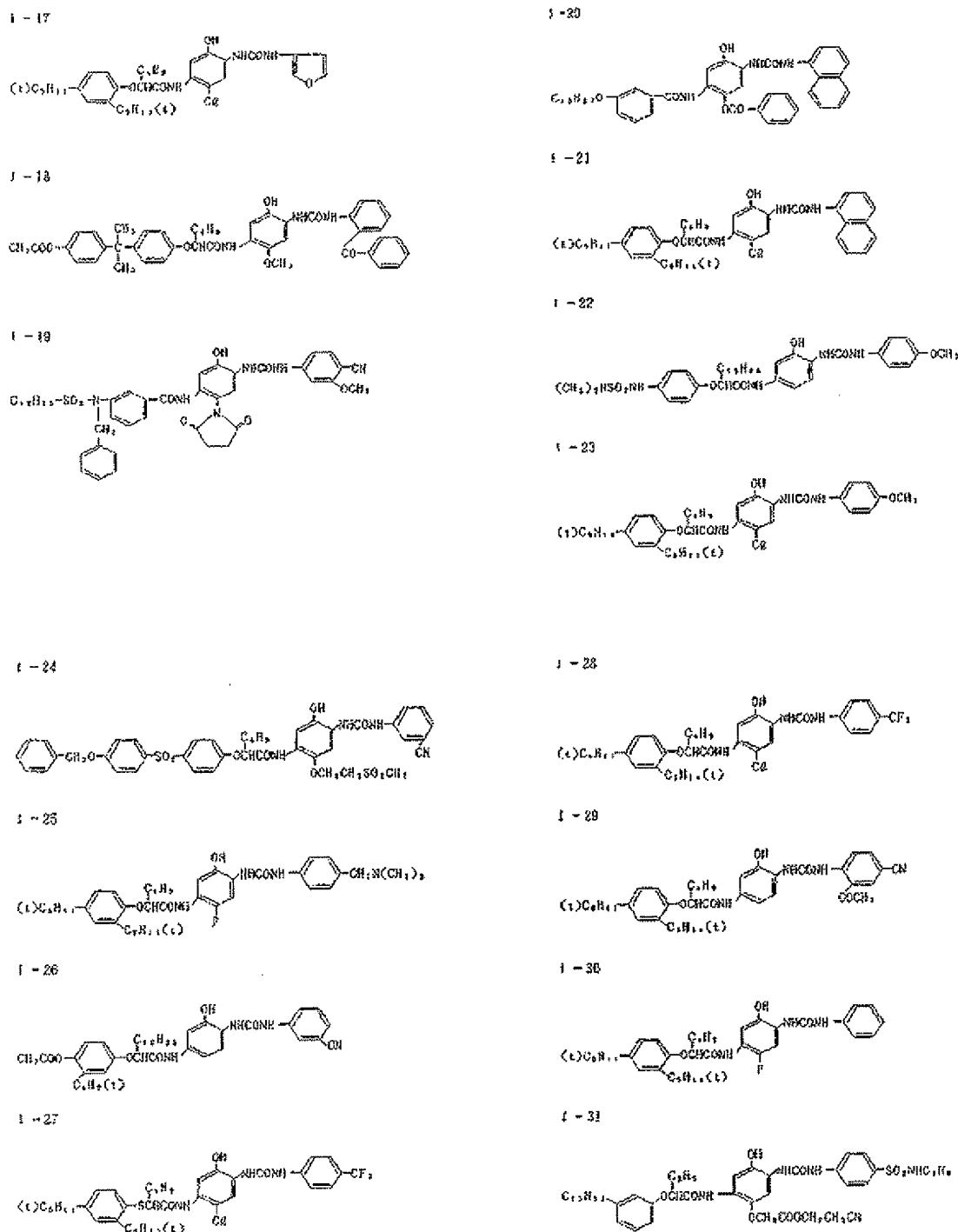
(解离化合物)



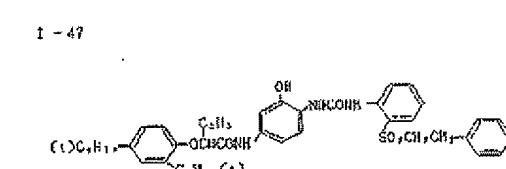
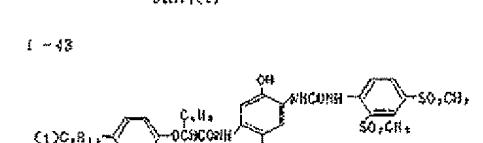
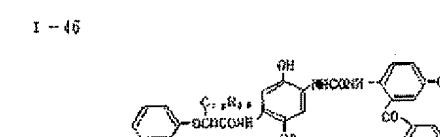
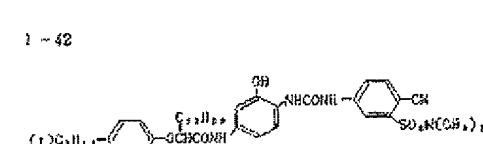
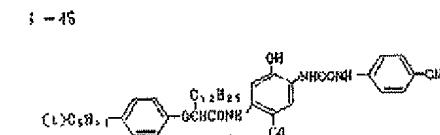
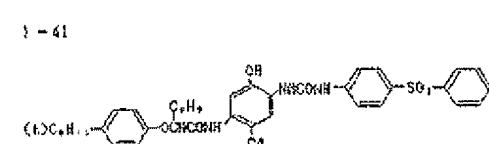
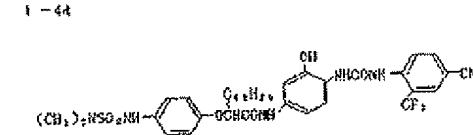
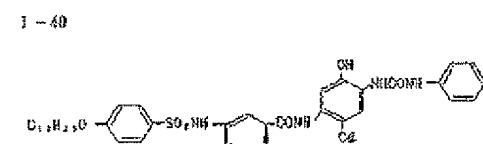
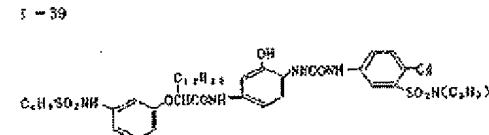
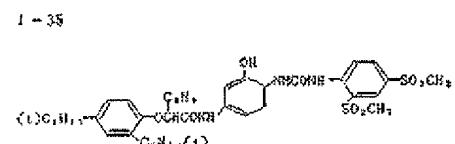
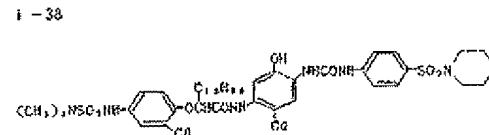
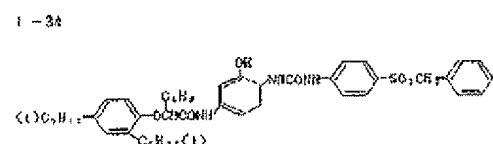
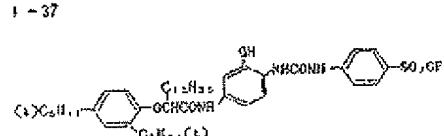
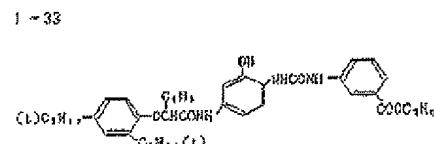
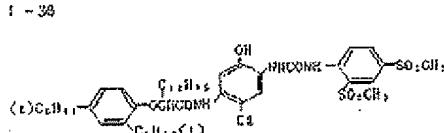
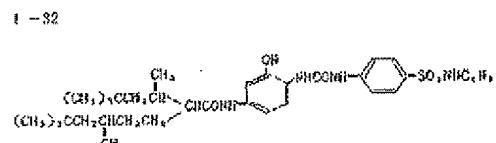
I - 5



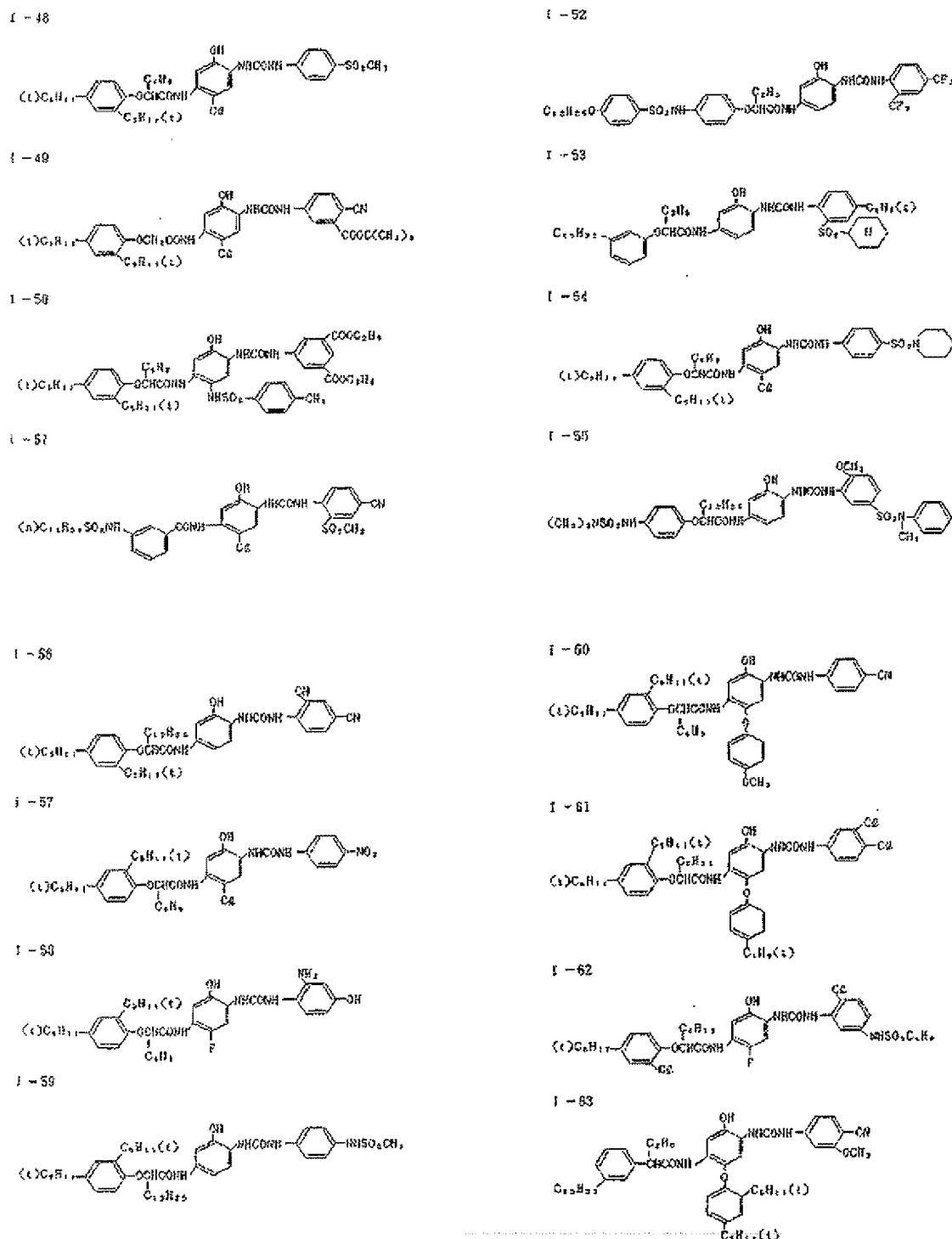
特開平1-200254 (5)



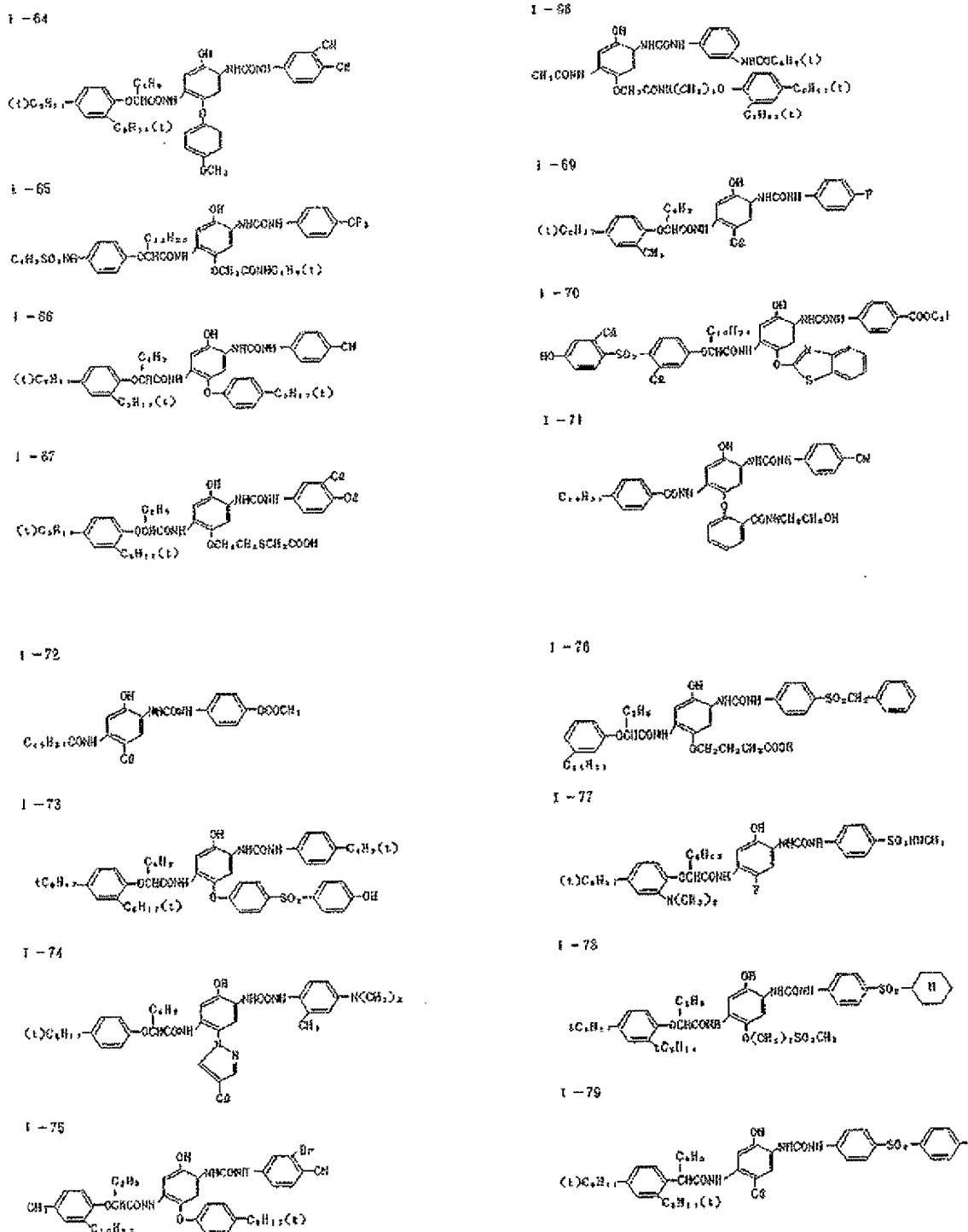
特開平1-200254 (6)



特許平1~200254 (7)

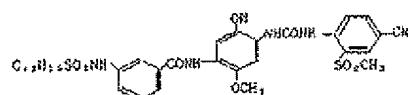


特開平1-200254 (8)

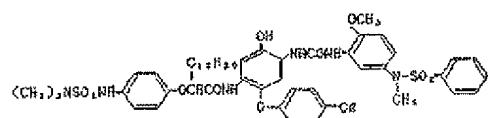


特開平1-200254 (9)

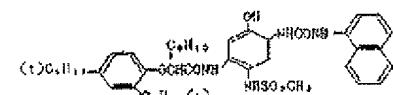
I - 80



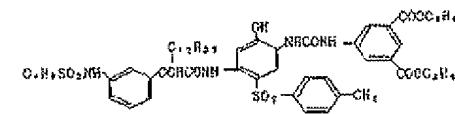
I - 81



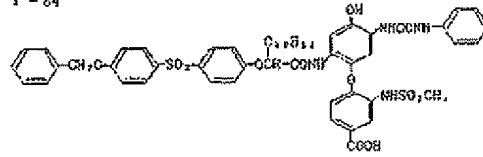
I - 82



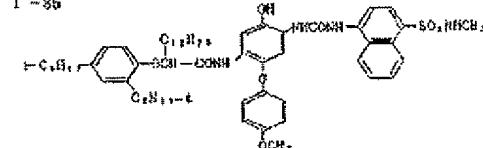
I - 83



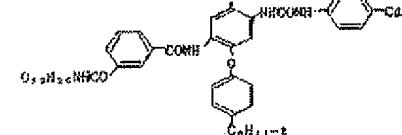
I - 84



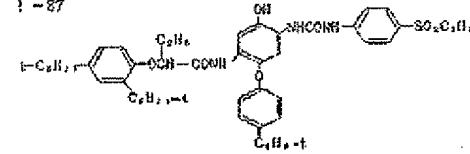
I - 85



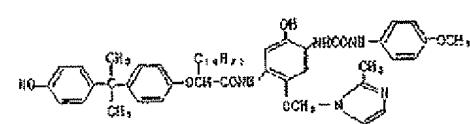
I - 86



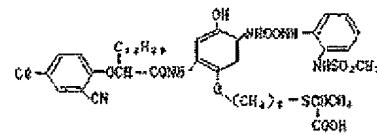
I - 87



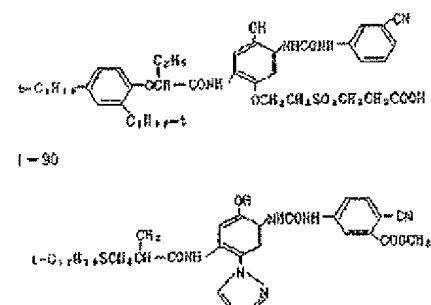
I - 88



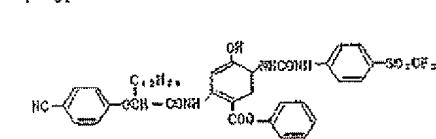
I - 89



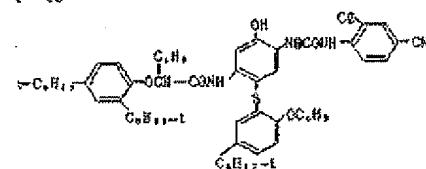
I - 90



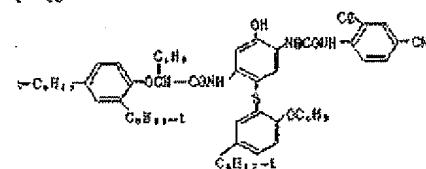
I - 91



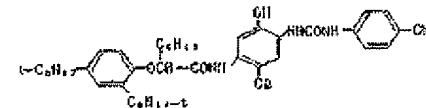
I - 92



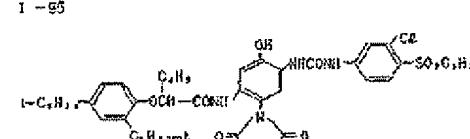
I - 93



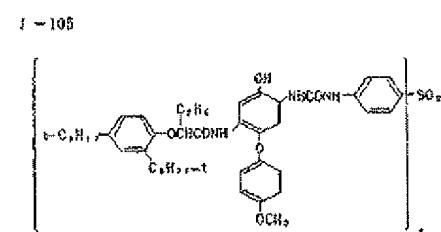
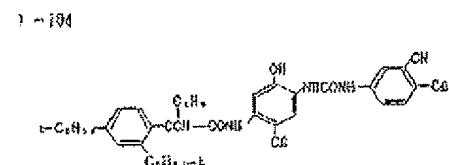
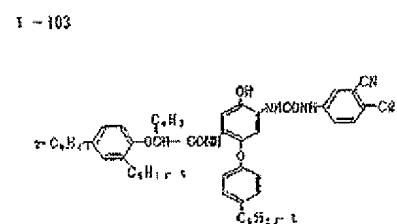
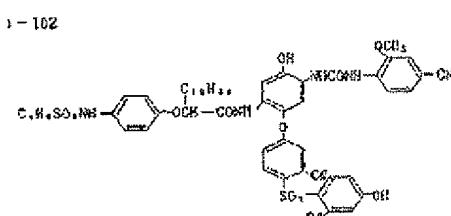
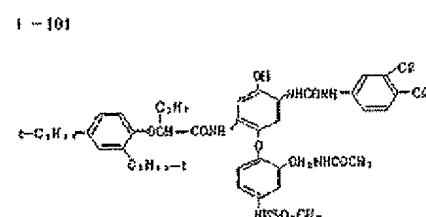
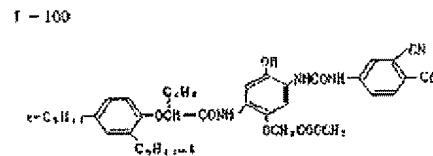
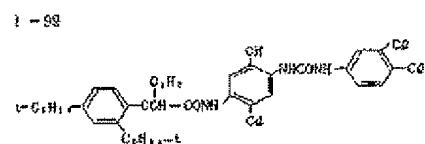
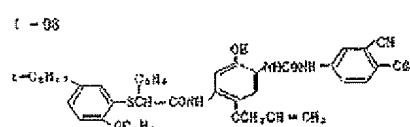
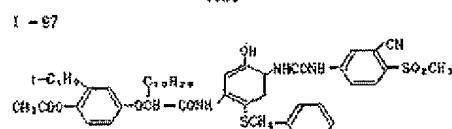
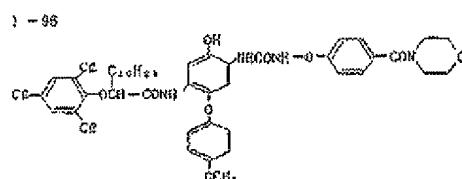
I - 94



I - 95



特開平1-200254 (10)



本発明において前記本発明のシアンカブラーをハロゲン化銀乳剤層中に含有せしめるためには、従来公知の方法、例えば公知のジブナルアタレート、トリクレジルウエスフェート、ジメニルアセノール等の如き高沸点溶媒と酢酸アチル、ブロビオൺ等の如き低沸点溶媒との混合液に本発明のシアンカブラーをそれぞれ単独で、あるいは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラテン水溶液と混合し、次いで高密度糊ミキサまたはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散せしめた後、乳剤中に直線添加するか、または上記乳化分散液をセットした後、切断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

本発明のシアンカブラーの添加量は通常ハロゲン化銀 1 モル当たり 1.0×10^{-1} モル～1.0 モル、好ましくは 5×10^{-2} モル～ 8×10^{-1} モルの範囲である。

本発明のシアンカブラーは単独で使用しても2種以上を併用してもかまわない。更に本発明のシアンカブラー以外のシアンカブラーを併用してもかまわない。

特開平1-200254 (11)

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤は、當法により化銀増感することができる、増感色素を用いて所望の被写体に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、かぶり防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、被写することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(タックス)を含有させることができます。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカラードカプラ、或合カプラ及び現像主導の酸化物とのカップリングによって現像促進剤、微細促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、かぶり剤、かぶり防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のよう写眞的に有用なクライメントを放散する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルタ層、ハーレーション防止

の添加量は特に記載のない限り1%までのものを示す。また、ハロゲン化銀は紙に換算して示した。

トリプセチルセルロースフィルム支持棒上に、下記に示すような組成の各層を順次支持棒側から形成して、多層カラー写真用感光材料1を作製した。
試料-1(比較)

第1層：ハーレーション防止層 (BC-1)

無色コロイド銀を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 3 μ m

第2層：中間層 (I-1)

2,6-ジ-1-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 1.0 μ m

第3層：高感度増感性ハロゲン化銀乳剤層 (SL-1)

平均粒径 (\bar{r}) 0.30 μ m、SL-1 3 モル%を含む60%からなる

無分散乳剤(乳剤 I : 分布の広さ 12%)

…総粒径量 1.3 g/ m^2

増感色素 I …

試料-1セルに対して 6 \times 10⁻⁴ モル

層、イラジエーション防止層等の副物質を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像過程中に感光材料から放出するかもしくは漏出される染料が含まれさせられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、当光増感剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色かぶり防止剤、現像促進剤、現像遮断剤や漏出促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、パライタ紙、三醇ジセルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色素層を得るには露光後、通常知られているカラー写真外層を行うことができる。

〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限られないのである。

実施例 1

実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中

増感色素 I …

試料-1セルに対して 1.0 \times 10⁻⁴ モル
シアノカプラ (C-1) …

試料-1セルに対して 0.06 セル
カラードシアノカプラ (CC-1) …

試料-1セルに対して 0.303 モル
DTR 化合物 (D-1) …

試料-1セルに対して 0.0015 モル
DTR 化合物 (D-2) …

試料-1セルに対して 0.002 モル
乾燥膜厚 3.5 μ m

第4層：高感度増感性ハロゲン化銀乳剤層 (SL-1)

平均粒径 (\bar{r}) 0.5 μ m、SL-1 3.0 モル%を含む60%からなる

無分散乳剤(乳剤 I : 分布の広さ 12%)
…総粒径量 1.3 g/ m^2

増感色素 I …

試料-1セルに対して 3 \times 10⁻⁴ モル
増感色素 II …

試料-1セルに対して 1.0 \times 10⁻⁴ モル

特開平1-200254 (12)

シアンカブラー(C-1)…
銀1モルに対して0.02モル
カーボードシアンカブラー(C-C-1)…
銀1モルに対して0.0015モル
D-I-R化合物(D-2)…
銀1モルに対して0.001モル
乾燥膜厚 2.5μm
第5層：中間層 (I-L)…
第2層と同じ、ゼラチン層。
乾燥膜厚 1.0μm
第6層：低感度感性ハロゲン化銀乳剤層(DL-1)
乳 剤…銀1モルに対して1.5g/m²
増感色素…
銀1モルに対して2.5×10⁻⁴モル
増感色素N…
銀1モルに対して1.2×10⁻⁴モル
マゼンタカブラー(M-1)…
銀1モルに対して0.050モル
カーボードマゼンタカブラー(CM-1)…
銀1モルに対して0.000モル

ハイドロキサンの乳化分散物とを含むゼラチン層。
乾燥膜厚 1.2μm
第9層：低感度感性ハロゲン化銀乳剤層(BL-1)
平均粒径 0.48μm, AgI 3.0モル%を含む
AgBrIからなる
単分散乳剤(乳剤N:分布の広さ 12%)
…銀散布量 0.04g/m²
増感色素…
銀1モルに対して1.3×10⁻⁴モル
イエロカブラー(Y-1)…
銀1モルに対して0.29モル
乾燥膜厚 3.5μm
第10層：高感度感性乳剤層(BH-1)
平均粒径 0.8μm, AgI 3.0モル%を含む
AgBrIからなる
単分散乳剤(乳剤N:分布の広さ 12%)
…銀散布量 0.5g/m²
増感色素Y…
銀1モルに対して1.0×10⁻⁴モル

D-I-R化合物(D-1)…
銀1モルに対して0.0010モル
D-I-R化合物(D-3)…
銀1モルに対して0.0030モル
乾燥膜厚 3.5μm
第7層：高感度感性ハロゲン化銀乳剤層(DH-1)
乳 剤…銀1モルに対して1.4g/m²
増感色素…
銀1モルに対して1.5×10⁻⁴モル
増感色素N…
銀1モルに対して1.0×10⁻⁴モル
マゼンタカブラー(M-1)…
銀1モルに対して0.020モル
カーボードマゼンタカブラー(CM-1)…
銀1モルに対して0.002モル
D-I-R化合物(D-5)…
銀1モルに対して0.0010モル
乾燥膜厚 2.5μm
第8層：イエロフィルタ層(YC-1)
黄色コロイド銀と2,5-ジ-1-オクテル
イエロカブラー(Y-1)…
銀1モルに対して0.08モル
D-I-R化合物(D-2)…
銀1モルに対して0.0015モル
乾燥膜厚 2.5μm
第11層：第1保護層 (Pro-1)
溴化銀(AgI 2モル%平均粒径 0.07μm)
…銀散布量 0.5g/m²
紫外線吸収剤 UV-1, UV-2を含む
ゼラチン層
乾燥膜厚 8.0μm
第12層：第2保護層 (Pro-2)
ボリメチルメタクリレート粒子(平均1.5
μm)及びホルマリンスカルベンジア
(HS-1)を含むゼラチン層
乾燥膜厚 1.5μm
尚各層には上記組成物の他に、ゼラチン強化剤
(Z-1)や界面活性剤を添加した。
試料1の各層に含まれる化合物は下記の通りで
ある。

特開平1-200254 (13)

増感色素Ⅰ: アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-ニケル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル) テアカルボンニアニンヒドロキシド

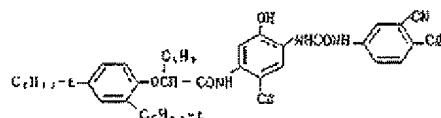
増感色素Ⅱ: アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-4,5,4',5'-ジベンゾテアカルボンニアニンヒドロキシド

増感色素Ⅲ: アンヒドロ-9,5'-ジフェニル-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)オキサカルボンニアニンヒドロキシド

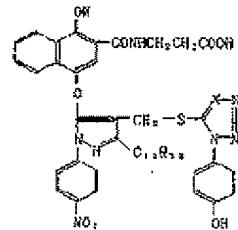
増感色素Ⅳ: アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-3,6,5',6'-ジベンゾオキサカルボンニアニンヒドロキシド

増感色素Ⅴ: アンヒドロ-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-4,5-ベンゾ-5'-メトキシテアシアニン

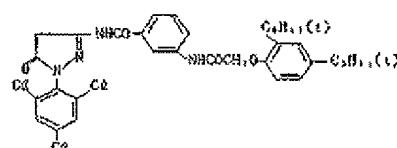
C-1: 表示化合物 I-104



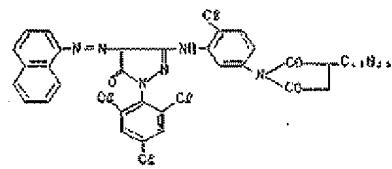
D-3



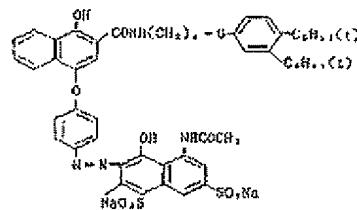
M-1



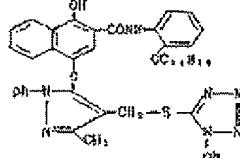
C-M-1



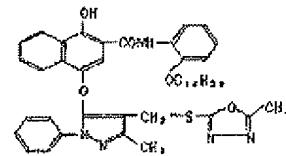
C-C-1



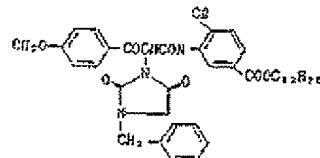
D-1



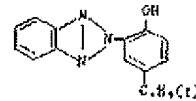
D-2



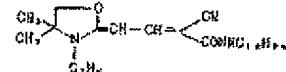
Y-1



U-V-1



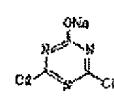
U-V-2



U-S-1



H-1



特開平1-200254 (14)

次に、試料1は並んで、第3層及び第4層のシアンカブタ (C-1) を表-1に示すごとくおきかえ、また第3、4、6、7、9及び10層のハログレン化銀乳剤層の乳剤形成時に一般式 (S) で表される化合物を表-1に示すごとく添加し、試料No.2～No.83を作成した。

このようにして得られた各試料を通常の方法でウェーラジ露光した後、下記により現象処理を行った。

現象は下記発色現象成組成の混像液を用い38℃で3分15秒を中心にして30秒現像時間変化させて発色現象を行ない、下記の選成の漂白液、選着液、安定化液を用いてそれぞれ下記の時間で漂白処理、選着処理、安定化処理を行なうと共に水洗処理を行った。

発色現像液組成：

-4-アミノ-3-メチル-N-エチル -N-(2-ヒドロキシエチル)-ア	
ニリシン酸塩	4.75g
無水亜硫酸ソーダ	4.25g

ホルマリン37%水溶液	5.0ml
コニダックス(小西六字真工業(株)製)	7.5g

水を加えて100とする。

現像処理工数(38℃)	処理時間
発色現像	3分15秒±30秒
漂白	6分30秒
選着	3分15秒
水洗	6分30秒
水洗	3分15秒
安定化	1分30秒

上記のように処理したNo.1～No.83の感光性層のかぶり、相対感度、2分45秒で現象処理した場合と3分15秒で現象処理した場合のかぶりの差(△かぶり)の測定結果を表-1に示す。

なお、表-1は並んで①かぶりおよび②相対感度は標準現像処理(現像時間3分15秒)の結果であり、③は現像時間変化の2分45秒と3分45秒の露色現像時間のちがいによるかぶりの変化である。

セドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水硫酸カリウム	37.5g
氯化ナトリウム	1.5g
ニトリロトリ酢酸3ナトリウム塩(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて100とし、pH10.0に調整する。

漂白液組成：

ニチレンジアミンテトラ酢酸鉄アソモ	
エクス塩	100.0g
ニチレンジアミンテトラ酢酸2アンモ	
ニアム塩	10g
氯化アンモニウム	150.0g
水酢酸	10.0g

水を加えて100とし、pH6.0に調整する。

選着液組成：

チオ硫酸アンモニウム50%水溶液	162ml
無水硫酸鉄ナトリウム	18.4g

水を加えて14とし、pH6.5に調整する。

安定化液組成：

試料 No.	レジン カブタ	添加化合物 化合物名、式 量(mg/kg)(S)	表-1			備考
			① △かぶり	② 相対感度	③ △かぶり	
1	I-100	S-1 150	0.10	100	0.14	比較 空気明
2	〃	S-2 150	0.08	99	0.09	〃
3	〃	S-3 "	0.09	98	0.08	〃
4	〃	S-4 "	0.07	98	0.08	〃
5	〃	S-5 "	0.08	99	0.09	〃
6	〃	S-12 "	0.08	98	0.08	〃
7	〃	S-11 "	0.08	98	0.09	〃
8	〃	S-1 "	0.07	97	0.08	〃
9	〃	S-6 "	0.07	98	0.08	〃
10	〃	S-2 "	0.07	98	0.09	〃
11	〃	S-8 "	0.07	97	0.08	〃
12	〃	S-9 "	0.08	99	0.07	〃
13	〃	S-10 "	0.05	98	0.07	〃
14	〃	S-7 250	0.07	98	0.07	〃
15	〃	S-9 "	0.07	97	0.07	〃
16	〃	S-4 "	0.06	97	0.07	〃
17	〃	S-5 "	0.07	97	0.06	〃
18	〃	S-12 "	0.07	97	0.07	〃
19	〃	S-11 "	0.07	97	0.08	〃
20	〃	S-1 "	0.07	96	0.06	〃
21	〃	S-6 "	0.08	98	0.06	〃
22	〃	S-2 "	0.06	97	0.06	〃
23	I-100	な し	0.12	128	0.16	比較 空気明
24	〃	S-7 150	0.06	124	0.09	〃
25	〃	S-3 "	0.09	125	0.10	〃

以下余白

—480—

特開平1-200254 (16)

試料 No.	シアン カブラー	添加化合物 化合物名、量($\mu\text{g}/\text{AgKBr}4$)	① かぶり	② 感光度	③ △かぶり	備考	
26	1-103	S-4	150	0.09	123	0.09	本発明
27	~	S-5	~	0.08	124	0.08	~
28	~	S-12	~	0.09	124	0.08	~
29	~	S-11	~	0.09	123	0.09	~
30	~	S-1	~	0.08	124	0.08	~
31	~	S-6	~	0.08	122	0.08	~
32	~	S-2	~	0.08	121	0.08	~
33	~	S-8	~	0.10	123	0.08	~
34	~	S-9	~	0.10	123	0.07	~
35	~	S-10	~	0.09	124	0.07	~
36	~	S-1	250	0.07	124	0.07	~
37	~	S-3	~	0.07	122	0.08	~
38	~	S-4	~	0.08	121	0.07	~
39	~	S-5	~	0.08	120	0.08	~
40	~	S-12	~	0.08	120	0.06	~
41	~	S-13	~	0.07	122	0.07	~
42	~	S-1	~	0.06	122	0.06	~
43	~	S-6	~	0.07	120	0.07	~
44	~	S-2	~	0.06	120	0.07	~
45	1-38	S-7	150	0.09	119	0.08	~
46	1-48	~	~	0.08	108	0.05	~
47	1-37	~	~	0.09	120	0.09	~
48	1-68	~	~	0.08	115	0.08	~
49	1-61	~	~	0.07	113	0.09	~
50	1-64	~	~	0.07	110	0.08	~
51	1-63	~	~	0.07	114	0.07	~

試料 No.	シアン カブラー	添加化合物 化合物名、量($\mu\text{g}/\text{AgKBr}4$)	① かぶり	② 感光度	③ △かぶり	備考	
52	1-71	S-7	160	0.07	110	0.09	本発明
53	1-75	~	~	0.09	113	0.10	~
54	1-101	~	~	0.08	112	0.08	~
55	1-103	~	~	0.08	115	0.08	~
56	1-39	S-3	~	0.09	114	0.08	~
57	1-68	~	~	0.07	112	0.08	~
58	1-51	~	~	0.08	120	0.10	~
59	1-80	~	~	0.08	121	0.10	~
60	1-61	~	~	0.07	111	0.08	~
61	1-54	~	~	0.09	112	0.09	~
62	1-86	~	~	0.10	113	0.09	~
63	1-71	~	~	0.08	120	0.08	~
64	1-75	~	~	0.08	120	0.08	~
65	1-101	~	~	0.09	119	0.09	~
66	1-103	~	~	0.09	121	0.09	~
67	1-31	S-4	250	0.10	113	0.08	~
68	1-48	~	~	0.08	113	0.09	~
69	1-51	~	~	0.09	121	0.08	~
70	1-69	~	~	0.09	122	0.08	~
71	1-61	~	~	0.08	110	0.09	~
72	1-64	~	~	0.08	111	0.08	~
73	1-66	~	~	0.07	114	0.09	~
74	1-78	~	~	0.08	113	0.08	~
75	1-12	~	~	0.08	112	0.10	~
76	1-101	~	~	0.08	119	0.09	~
77	1-103	~	~	0.09	110	0.08	~

試料 No.	シアン カブラー	添加化合物 化合物名、量($\mu\text{g}/\text{AgKBr}4$)	① かぶり	② 感光度	③ △かぶり	備考	
78	1-48	S-5	250	0.09	114	0.09	本発明
79	1-60	~	~	0.08	116	0.08	~
80	1-66	~	~	0.07	116	0.08	~
81	1-43	S-12	~	0.07	115	0.09	~
82	1-60	~	~	0.08	118	0.10	~
83	1-66	~	~	0.07	116	0.08	~

表-1 からも明らかのように、本発明の試料は、感度を実質的に下げることなくかぶりを更に低下し、かつ現像処理条件の変動による性能が著しく改善されている。

又、試料2及び14のシアンカブラー1-104の代りにシアンカブラー1-3を用いた場合でもかぶり及び、現像処理条件の変動による性能を改良することができた。

出願人 コニカ株式会社